

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
1. September 2005 (01.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/080475 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08J**
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001209
(22) Internationales Anmeldedatum:
7. Februar 2005 (07.02.2005)
(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 009 569.8
25. Februar 2004 (25.02.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **MERCK PATENT GMBH** [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WINKLER, Holger**
[DE/DE]; Lily-Pringsheim-Weg 17, 64291 Darmstadt
(DE). **SPAHN, Peter** [DE/DE]; Spessartstrasse 75, 63457
Hanau (DE). **RUHL, Tilmann, Eberhard** [DE/DE];
Mozartstrasse 10, 64347 Griesheim (DE). **HELLMANN,**
Götz, Peter [DE/DE]; Huxelrebenweg 72, 55129 Mainz
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **MERCK PATENT GMBH**;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF CORE-SHELL PARTICLES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON KERN-MANTEL-PARTIKELN

(57) Abstract: The invention relates to the use of core-shell particles whose shell forms a matrix and whose core is essentially solid, is essentially comprised of an inorganic material, has an essentially monodisperse size distribution, and is joined to the shell via an intermediate layer. The core-shell particles are used for producing shaped bodies having homogeneous and regularly arranged cavities and particles inside the cavities. The invention also relates to a method for producing shaped bodies having homogeneous and regularly arranged cavities, and to the corresponding shaped bodies themselves.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von Kern-Mantel-Partikeln, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist, im wesentlichen aus einem anorganischen Material aufgebaut ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist und mit dem Mantel über eine Zwischenschicht verbunden ist, zur Herstellung von Formkörpern mit homogenen, regelmässig angeordneten Kavitäten und Partikeln in den Kavitäten, ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit homogenen, regelmässig angeordneten Kavitäten und die entsprechenden Formkörper.

WO 2005/080475 A2

Verwendung von Kern-Mantel-Partikeln

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Kern-Mantel-Partikeln zur Herstellung von Formkörpern mit homogenen, regelmäßig angeordneten Kavitäten und Partikeln in den Kavitäten, ein Verfahren zur Herstellung solcher Formkörper und die entsprechenden Formkörper.

Formkörper mit homogenen, regelmäßig angeordneten Kavitäten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Materialien, die dreidimensionale photonische Strukturen aufweisen. Unter dreidimensionalen photonischen Strukturen werden i. a. Systeme verstanden, die eine regelmäßige, dreidimensionale Modulation der Dielektrizitätskonstanten (und dadurch auch des Brechungsindex) aufweisen. Entspricht die periodische Modulationslänge in etwa der Wellenlänge des (sichtbaren) Lichtes, so tritt die Struktur mit dem Licht nach Art eines dreidimensionalen Beugungsgitters in Wechselwirkung, was sich in winkelabhängigen Farberscheinungen äußert. Ein Beispiel hierfür stellt der in der Natur vorkommende Edelstein Opal dar, der aus einer dichtest gepackten Kugelpackung aus Siliciumdioxidkugeln besteht und dazwischen liegenden Hohlräumen, die mit Luft oder Wasser gefüllt sind. Die hierzu inverse Struktur entsteht gedanklich dadurch, dass in einem massiven Material regelmäßige sphärische Hohlvolumina in einer dichtesten Packung angeordnet werden. Ein Vorteil von derartigen inversen Strukturen gegenüber den normalen Strukturen ist das Entstehen von photonischen Bänderlücken bei bereits viel geringeren Dielektrizitätskonstantenkontrasten (K. Busch et al. Phys. Rev. Letters E, 1998, 50, 3896).

Dreidimensionale inverse Strukturen können durch eine Templatsynthese hergestellt werden:

- Als Struktur gebende Template werden monodisperse Kugeln in einer dichtesten Kugelpackung angeordnet.
- Die Hohlvolumina zwischen den Kugeln werden durch Ausnutzung von Kapillareffekten mit einem gasförmigen oder flüssigen Precursor oder einer Lösung eines Precursors befüllt.
- Der Precursor wird (thermisch) in das gewünschte Material umgesetzt.

- 2 -

- Die Template werden entfernt, wobei die inverse Struktur zurückbleibt.

In der Literatur sind viele solcher Verfahren bekannt. Beispielsweise können SiO_2 -Kugeln in eine dichteste Packung arrangiert werden, die Hohlvolumina mit Tetraethylorthotitanat enthaltenden Lösungen befüllt werden. Nach mehreren Temperschritten werden in einem Ätzprozess mit HF die Kugeln entfernt, wobei die inverse Struktur aus Titandioxid zurückbleibt (V. Colvin et al. Adv. Mater. 2001, 13, 180).

De La Rue et al. (De La Rue et al. Synth. Metals, 2001, 116, 469) beschreiben die Herstellung von inversen, aus TiO_2 bestehenden Opalen nach folgender Methodik: Eine Dispersion von 400 nm großen Polystyrolkugeln wird auf einem Filterpapier unter einer IR-Lampe getrocknet. Der Filterkuchen wird mit Ethanol abgesaugt, in eine Glovebox überführt und mittels einer Wasserstrahlpumpe mit Tetraethylorthotitanat infiltriert. Das Filterpapier von dem Latex-Ethoxid-Komposit vorsichtig entfernt und der Komposit in einen Rohrofen überführt. In dem Rohrofen findet bei 575 °C die 8 h dauernde Calzinierung in einem Luftstrom statt, wodurch aus dem Ethoxid Titandioxid gebildet wird und die Latexpartikel herausgebrannt werden. Es bleibt eine inverse Opalstruktur aus TiO_2 zurück.

Martinelli et al. (M. Martinelli et al. Optical Mater. 2001, 17, 11) beschreiben die Herstellung von inversen TiO_2 -Opalen mittels Verwendung von 780 nm und 3190 nm großen Polystyrolkugeln. Eine regelmäßige Anordnung in einer dichtesten Kugelpackung wird durch 24 -48-stündiges Zentrifugieren der wässrigen Kugeldispersion bei 700 - 1000 U/min und nachfolgendes Dekantieren, gefolgt von Lufttrocknung erreicht. Die regelmäßig angeordneten Kugeln werden auf einem Filter auf einem Büchnertrichter mit Ethanol angefeuchtet und dann tropfenweise mit einer ethanolischen Lösung von Tetraethylorthotitanat versehen. Nach einsickern der Titanatlösung wird die Probe in einem Vakuumexsikkator über 4 - 12 Stunden getrocknet. Diese Befüllungsprozedur wird 4 bis 5-mal wiederholt. Die Polystyrolkugeln werden anschließend bei 600 °C - 800 °C über 8 - 10 Stunden herausgebrannt.

- 3 -

5 Stein et al. (A. Stein et al. Science, 1998, 281, 538) beschreiben die Synthese von inversen TiO_2 -Opalen ausgehend von Polystyrolkugeln eines Durchmessers von 470 nm als Template. Diese werden in einem 28-stündigem Prozess hergestellt, einer Zentrifugierung unterzogen und Luft getrocknet. Danach werden die LaticesTemplate auf ein Filterpapier
10 aufgebracht. In das Latextemplate wird über einen Büchnertrichter, der an eine Vakuumpumpe angeschlossen ist, Ethanol eingesogen. Danach erfolgt tropfenweise Zugabe von Tetraethylorthotitanat unter Absaugen. Nach Trocknen im Vakuum Exsikkator über 24 h werden die Latices bei 575 °C über 12 h im Luftstrom herausgebrannt.

10 Vos et al. (W. L. Vos et al. Science, 1998, 281, 802) stellen inverse TiO_2 -Opale her, indem sie Polystyrolkugeln mit Durchmessern von 180 - 1460 nm als Template verwenden. Zur Einstellung der dichtesten Kugelpackung der Kugeln wird eine Sedimentationstechnik verwendet, die
15 mit Zentrifugieren über einen Zeitraum von bis zu 48 h unterstützt wird. Nach langsamen Evakuieren zur Trocknung der Templatstruktur wird diese in einer Glovebox mit einer ethanolischen Lösung von Tetra-n-propoxyorthotitanat versetzt. Nach ca. 1 h wird das infiltrierte Material an die Luft gebracht, um den Precursor zu TiO_2 reagieren zu lassen. Diese
20 Prozedur wird achtmal wiederholt, um eine vollständige Füllung mit TiO_2 zu gewährleisten. Danach wird das Material bei 450 °C calziniert.

Die Herstellung photonischer Strukturen aus inversen Opalen ist nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren sehr aufwendig und zeitintensiv:

- 25
- langwierige/aufwendige Herstellung des Templates, bzw. der Anordnung der die templatisierende Struktur bildenden Kugeln in eine dichteste Kugelpackung
 - langwierige/aufwendige, weil oft mehrfach zu erfolgende Befüllung der
30 Kavitäten der Templatstruktur mit Precursoren
 - langwierige/aufwendige Prozedur zur Entfernung der Template
 - nur begrenzte bzw. keine Möglichkeit zur Herstellung größerer photonischer Strukturen mit inverser Opalstruktur und Übertragung von der Laborsynthese in die technische Produktion.
- 35

- 4 -

Die Nachteile erschweren die Herstellung der erwünschten photonischen Materialien mit inverser Opalstruktur.

5 Einfach zu realisierende Herstellungsverfahren für photonische Materialien mit inverser Opalstruktur, die auch in den technischen Maßstab übertragbar sind, offenbaren die folgenden Schriften: Die Verwendung von Kern-Mantel-Partikeln, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist und mit dem Mantel über eine Zwischenschicht verbunden ist und deren Mantel thermoplastische Eigenschaften aufweist, 10 zur Herstellung von Formkörpern mit homogenen, regelmäßig angeordneten Kavitäten ist in der älteren Deutschen Patentanmeldung mit der Anmeldenummer DE 10357680.0 beschrieben. Entsprechende Kern-Mantel-Partikel, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist, sind in der Deutschen Patentanmeldung DE-A- 15 10145450 beschrieben. Die Verwendung solcher Kern-Mantel-Partikel, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist als Template zur Herstellung inverser Opalstrukturen und ein Verfahren zur 20 Herstellung inverser opalartiger Strukturen unter Einsatz solcher Kern-Mantel-Partikel ist in der älteren deutschen Patentanmeldung DE 10245848.0 beschrieben. Die beschriebenen Formkörper mit homogenen, regelmäßig angeordneten Kavitäten (d.h. inverser Opalstruktur) besitzen vorzugsweise Wände aus Metalloxiden oder aus 25 Elastomeren. Folglich sind die beschriebenen Formkörper entweder hart und spröde oder zeigen elastomeren Charakter mit geringer mechanischer Belastbarkeit. In der älteren Deutschen Patentanmeldung mit der Anmeldenummer DE 10357680.0 wurde gefunden, dass die Verwendung von Kern-Mantel-Partikeln deren Mantel thermoplastische Eigenschaften 30 aufweist, zu Formkörpern mit homogenen, regelmäßig angeordneten Kavitäten führt deren mechanische Eigenschaften besonders vorteilhaft sind.

35 Inverse Strukturen, die Nanopartikel enthalten, sind beispielsweise aus J.C. Kim, Y.N. Kim, E.O. Chi, N.H. Hur, S.B. Yoon, J.-S. Yu, J. Mater. Res.

- 5 -

18(4), 2003, S. 780-783 bekannt. Beschrieben wird hier die Bildung von Titandioxid-Nanopartikeln in einer inversen Kohlenstoffmatrix.

5 Ein einfach zu realisierendes Herstellungsverfahren zur Herstellung solcher Formkörper mit homogenen, regelmäßig angeordneten Kavitäten und Partikeln in den Kavitäten, das auch in den technischen Maßstab übertragbar ist, ist jedoch bislang nicht bekannt.

10 Jetzt wurde überraschend gefunden, dass es möglich ist, solche Formkörper mit homogenen, regelmäßig angeordneten Kavitäten und Partikeln in den Kavitäten auf einfache Weise zu erhalten, wenn zu ihrer Herstellung geeignete Kern-Mantel-Partikel eingesetzt werden.

15 Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Kern-Mantel-Partikeln, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist, im wesentlichen aus einem anorganischen Material aufgebaut ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist und mit dem Mantel über eine Zwischenschicht verbunden ist, zur Herstellung von Formkörpern mit
20 Kavitäten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit homogenen, regelmäßig angeordneten Kavitäten und Partikeln in den Kavitäten, dadurch gekennzeichnet, dass

25 a) Kern-Mantel-Partikel, deren Kern im wesentlichen fest ist, im wesentlichen aus einem anorganischen Material aufgebaut ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist und mit dem Mantel über eine Zwischenschicht
30 verbunden ist, unter Anwendung einer mechanischen Kraft und erhöhter Temperatur zu Formkörpern, vorzugsweise Filmen verarbeitet werden,

b) ein oder mehrere Precursoren geeigneter Wandmaterialien
35 zugegeben werden,

- 6 -

c) und anschließend das Mantelmaterial entfernt wird.

Die erfindungsgemäße Verwendung von Kern-Mantel-Partikeln führt dabei insbesondere zu folgenden Vorteilen:

- 5 - beim Trocknen von Dispersionen aus Kern-Mantel-Partikeln kann die Reißbildung im Templat (= Anordnung der Kugeln)) beim Trocknen verringert oder sogar ganz verhindert werden,
- es können großflächige Bereiche hoher Ordnung im Templat erhalten werden,
- 10 - beim Trocknungsprozeß auftretende Spannungen können durch die elastische Beschaffenheit des Mantels ausgeglichen werden,
- wenn Polymere den Mantel bilden, können diese ineinander verschlaufen und so die regelmäßige Kugelanordnung im Templat mechanisch stabilisieren,
- 15 - da der Mantel – vorzugsweise durch Aufpfropfung - über eine Zwischenschicht fest mit dem Kern verbunden ist, können die Template über Schmelzprozesse verarbeitet werden.

20 Auch die mit der erfindungsgemäßen Verwendung erhältlichen Produkte sind ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Beansprucht werden daher auch Formkörper mit homogenen, regelmäßig angeordneten Kavitäten, die dadurch gekennzeichnet sind, dass die regelmäßig
25 angeordneten Kavitäten im wesentlichen jeweils ein Partikel enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind dabei erfindungsgemäß solche Formkörper bei denen die in den Kavitäten enthaltenen Partikel aus einem elektrisch
30 und/oder magnetisch leitfähigen Material bestehen oder eine elektrisch und/oder magnetisch leitfähige Schicht aufweisen oder einen eine elektrisch und/oder magnetisch leitfähigen Kern aufweisen, wobei das elektrisch und/oder magnetisch leitfähige Material vorzugsweise ein Metall oder Magnetit ist. Derartige Formkörper weisen den besonderen Vorteil

35

- 7 -

auf, dass ihre optischen Eigenschaften elektrisch bzw. magnetisch geschaltet werden können.

Wie in Figur 2 dargestellt liegen in den Formkörpern in unbeeinflusstem Zustand innerhalb der Kavitäten die Kernpartikel in beliebigen Orientierungen zur Kavitätswand vor (Figur 2a). Solche Formkörper erscheinen als weiße Feststoffe. Werden die Kernpartikel in den Kavitäten durch Anlegen eines elektrischen und/oder magnetischen Feldes gleichmäßig ausgerichtet (Figur 2b), so entsteht ein regelmäßiges Kristallgitter, das abhängig von der Periodizität Opal-ähnliche Effekte zeigt.

In dieser bevorzugten Erfindungsvariante ist es wiederum bevorzugt, wenn der Kern der verwendeten Kern-Mantel-Partikel aus einem elektrisch und/oder magnetisch leitfähigen Material besteht oder eine elektrisch und/oder magnetisch leitfähige Schicht aufweist oder einen elektrisch und/oder magnetisch leitfähigen Kern aufweist, wobei das elektrisch und/oder magnetisch leitfähige Material vorzugsweise ein Metall oder Magnetit ist.

Die Wand oder Matrix der erfindungsgemäß erhältlichen Formkörper wird aus einem anorganischen Material, vorzugsweise einem Metallchalcogenid oder Metallpnictid gebildet. In der vorliegenden Beschreibung wird dieses Material auch als Wandmaterial bezeichnet. Als Chalcogenide werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Verbindungen bezeichnet, in denen ein Element der 16. Gruppe des Periodensystems der elektronegative Bindungspartner ist; als Pnictide solche, in denen ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der elektronegative Bindungspartner ist. Bevorzugte Wandmaterialien sind Metallchalcogenide, vorzugsweise Metalloxide, oder Metallpnictide, vorzugsweise Nitride oder Phosphide. Metall im Sinne dieser Begriffe sind dabei alle Elemente, die im Vergleich zu den Gegenionen als elektropositiver Partner auftreten können, wie die klassischen Metalle der

- 8 -

5 Nebengruppen, wie insbesondere Titan und Zirkonium, beziehungsweise die Hauptgruppenmetalle der ersten und zweiten Hauptgruppe, genauso jedoch auch alle Elemente der dritten Hauptgruppe, sowie Silicium, Germanium, Zinn, Blei, Phosphor, Arsen, Antimon und Bismuth. Zu den bevorzugten Metallchalcogeniden gehören insbesondere Siliciumdioxid, Titandioxid und/oder Aluminiumoxid.

10 Als Ausgangsmaterial (Precursor) für die Herstellung der inversen Opale gemäß dieser Erfindungsvariante lassen sich prinzipiell alle denkbaren Precursoren, die flüssig, sinterfähig oder löslich sind, und sich über eine Sol-Gel-analoge Umsetzung in stabile Festkörper umwandeln lassen, einsetzen. Unter sinterfähigen Precursoren werden dabei keramische oder pre-keramische Partikel, vorzugsweise Nanopartikel, verstanden, die sich
15 – wie in der Keramik üblich – durch Sintern, ggf. unter Abspaltung leicht flüchtiger Nebenprodukte, zu einem Formteil - dem inversen Opal – verarbeiten lassen. Aus der einschlägigen Keramikliteratur (z.B. H.P. Baldus, M. Jansen, Angew. Chem. 1997, 109, 338-354) sind dem Fachmann derartige Precursoren bekannt. Des weiteren sind auch
20 gasförmige Precursoren, die über eine an sich bekannte CVD-analoge Methodik in die Templatstruktur infiltrierbar sind, einsetzbar. In einer bevorzugten Variante der vorliegenden Erfindung werden Lösungen eines oder mehrerer Ester einer entsprechenden anorganischen Säure mit
25 einem niederen Alkohol, wie beispielsweise Tetraethoxysilan, Tetrabutoxytitan, Tetrapropoxyzirkon oder deren Gemische eingesetzt.

30 Zur Erzielung des erfindungsgemäßen oben beschriebenen optischen oder photonischen Effektes ist es wünschenswert, dass die Kern-Mantel-Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 5 nm bis etwa 2000 nm aufweisen. Dabei kann es insbesondere bevorzugt sein, wenn die Kern-Mantel-Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 5 bis 20 nm, vorzugsweise 5 bis 10 nm, aufweisen. In
35 diesem Fall können die Kerne als "Quantum dots" bezeichnet werden; sie

- 9 -

zeigen die entsprechenden aus der Literatur bekannten Effekte. Zur Erzielung von Farbeffekten im Bereich des sichtbaren Lichtes ist es von besonderem Vorteil, wenn die Kern-Mantel-Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 50 – 800 nm aufweisen. Insbesondere bevorzugt werden Partikel im Bereich von 100 – 600 nm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 200 bis 450 nm eingesetzt, da bei Teilchen in diesem Größenordnungsbereich (in Abhängigkeit des in der photonischen Struktur erzielbaren Brechungsindexkontrastes) die Reflektionen verschiedener Wellenlängen des sichtbaren Lichtes sich deutlich voneinander unterscheiden und so die für optische Effekte im sichtbaren Bereich besonders wichtige Opaleszenz besonders ausgeprägt in verschiedensten Farben auftritt. In einer Variante der vorliegenden Erfindung ist es jedoch auch bevorzugt, vielfache dieser bevorzugten Teilchengröße einzusetzen, die dann zu Reflexen entsprechend der höheren Ordnungen und damit zu einem breiten Farbenspiel führen.

Die Kavitäten der erfindungsgemäßen Formkörper weisen dann jeweils entsprechende mittlere Durchmesser auf, welche in etwa identisch mit dem Durchmesser der Kerne sind. Der Kavitätsdurchmesser entspricht damit bei bevorzugten Kern-Mantel-Verhältnissen der Partikel in etwa $2/3$ des Kern-Mantel-Partikeldurchmessers. Insbesondere bevorzugt ist es erfindungsgemäß, wenn der mittlere Durchmesser der Kavitäten im Bereich von etwa 50 – 500 nm, bevorzugt im Bereich von 100 – 500 nm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 200 bis 280 nm liegt.

Weiter ist es erfindungsgemäß bevorzugt, wenn der Kern der Kern-Mantel-Partikel aus einem Material besteht, das entweder nicht oder bei einer Temperatur oberhalb der Fließtemperatur des Mantelmaterials fließfähig wird. Dies kann erreicht werden durch den Einsatz anorganischer Kernmaterialien. Die geeigneten Materialien im einzelnen werden weiter unten beschrieben.

- 10 -

Weiter ist es in einer Erfindungsvariante insbesondere bevorzugt, wenn die Kerne aus einem Metall oder Halbmetall oder einem Metallchalcogenid oder Metallpnictid aufgebaut sind. Als Chalcogenide werden im Sinne der vorliegenden Erfindung solche Verbindungen bezeichnet, in denen ein Element der 16. Gruppe des Periodensystems der elektronegative Bindungspartner ist; als Pnictide solche, in denen ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der elektronegative Bindungspartner ist. Bevorzugte Kerne bestehen aus Metallchalcogeniden, vorzugsweise Metalloxiden, oder Metallpnictiden, vorzugsweise Nitriden oder Phosphiden. Metall im Sinne dieser Begriffe sind dabei alle Elemente, die im Vergleich zu den Gegenionen als elektropositiver Partner auftreten können, wie die klassischen Metalle der Nebengruppen, beziehungsweise die Hauptgruppenmetalle der ersten und zweiten Hauptgruppe, genauso jedoch auch alle Elemente der dritten Hauptgruppe, sowie Silicium, Germanium, Zinn, Blei, Phosphor, Arsen, Antimon und Bismuth. Zu den bevorzugten Metallchalcogeniden und Metallpnictiden gehören insbesondere Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Galliumnitrid, Bor- und Aluminiumnitrid sowie Silicium- und Phosphornitrid.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Kern-Mantel-Partikel werden in einer Variante der vorliegenden Erfindung bevorzugt monodisperse Kerne aus Siliciumdioxid eingesetzt, die beispielsweise nach dem in US 4 911 903 beschriebenen Verfahren erhalten werden können. Die Kerne werden dabei durch hydrolytische Polykondensation von Tetraalkoxysilanen in einem wäßrig-ammoniakalischen Medium hergestellt, wobei man zunächst ein Sol von Primärteilchen erzeugt und anschließend durch ein kontinuierliches, kontrolliertes Zudosieren von Tetraalkoxysilan die erhaltenen SiO_2 -Partikel auf die gewünschte Teilchengröße bringt. Mit diesem Verfahren sind monodisperse SiO_2 -Kerne mit mittleren Teilchendurchmessern zwischen 0,05 und 10 μm bei einer Standardabweichung von 5 % herstellbar.

- 11 -

Als Ausgangsmaterial sind auch monodisperse Kerne aus nichtabsorbierenden Metalloxiden wie TiO_2 , ZrO_2 , ZnO_2 , SnO_2 oder Al_2O_3 oder Metalloxidgemischen einsetzbar. Ihre Herstellung ist beispielsweise in EP 0 644 914 beschrieben. Weiterhin ist das Verfahren gemäß EP 0 216 278 zur Herstellung monodisperser SiO_2 -Kerne ohne weiteres und mit gleichem Ergebnis auf andere Oxide übertragbar. Zu einem Gemisch aus Alkohol, Wasser und Ammoniak, dessen Temperatur mit einem Thermostaten auf 30 bis 40 °C genau eingestellt wird, werden unter intensiver Durchmischung Tetraethoxysilan, Tetrabutoxytitan, Tetrapropoxy-zirkon oder deren Gemische in einem Guss zugegeben und die erhaltene Mischung für weitere 20 Sekunden intensiv gerührt, wobei sich eine Suspension von monodispersen Kerne im Nanometerbereich ausbildet. Nach einer Nachreaktionszeit von 1 bis 2 Stunden werden die Kerne auf die übliche Weise, z.B. durch Zentrifugieren, abgetrennt, gewaschen und getrocknet.

Die optimale Beschichtung der Partikel mit Magnetit kann durch Ausfällen aus einer Lösung von Eisen(II)- und Eisen(III)-salzen erfolgen, bevorzugt aus einer Lösung von Eisen(II)- und Eisen(III)-sulfat. Das Mol-Verhältnis zwischen dem zweiwertigen und dreiwertigen Eisensalz ist vorzugsweise etwa 1 : 1. Es ist zu beachten, dass die Fällungslösungen vor Oxidation geschützt werden müssen, während der Fällung ist die Gegenwart von Oxidations- oder Reduktionsmitteln jedoch nicht erforderlich. Der pH-Wert für die Fällung des magnetischen Fe_3O_4 (Magnetit) wird auf Werte zwischen 7 bis 9, bevorzugt 7,5 bis 8,5 eingestellt. Der pH-Wert wird während der Fällungsreaktion durch Zugabe einer Base konstant gehalten, bevorzugt wird 25%ige wässrige Ammoniaklösung verwendet. Die Temperatur der Suspension wird auf 0 bis 40°C eingestellt. Die Dosiergeschwindigkeit der Eisen(II)-Eisen(III)-salzlösung liegt typischerweise zwischen 0,05 bis 3 mg Fe_3O_4 pro Min. und pro m^2 Oberfläche, bevorzugt zwischen 0,2 bis 1 mg Fe_3O_4 pro Min. und pro m^2 Oberfläche der Partikel. Unter den angegebenen Bedingungen erfolgt eine

- 12 -

Abscheidung des Magnetits auf der Oberfläche der Partikel, die Größe der sich bildenden Magnetitpartikel beträgt nach dieser Methode bis zu 60 nm. Eine für die anschließende Oberflächenfunktionalisierung vorteilhafte weitere Beschichtung der magnetischen Partikel mit SiO₂ kann durch Hydrolyse von Tetraalkylorthosilanen, bevorzugt Tetraethylorthosilan
5 erfolgen. Hierfür wird die Suspension der mit Magnetit beschichteten Partikel auf eine Temperatur von 0 bis 40°C, bevorzugt 10 bis 30°C eingestellt und bei einem pH-Wert von 7 bis 9, bevorzugt 7,5 bis 8,5 eine wässrige, essigsäure Lösung von Tetraethylorthosilan zudosiert. Die
10 Konzentration des Silans in der Lösung beträgt 10 bis 50, bevorzugt 20 bis 40 g SiO₂/l. Die Dosiergeschwindigkeit wird auf 0,1 bis 5 mg SiO₂ pro Min. und pro m² Oberfläche der unbeschichteten Partikel, bevorzugt 1 bis 2 g SiO₂ pro Min. und pro m² Oberfläche eingestellt. Nach dem Beenden des
15 Zudosierens wird die Suspension auf 60 bis 90°C, bevorzugt 70 bis 80°C erwärmt und der pH-Wert innerhalb von 30 Min. auf 8 bis 10 mit 25%iger Ammoniaklösung angehoben und die Suspension 30 Min. bei dieser Temperatur und bei diesem pH-Wert gehalten. Nach Abkühlen auf
20 Raumtemperatur werden die mit SiO₂ beschichteten magnetischen Partikel abgetrennt und mit vollentsalztem Wasser salzfrei gewaschen. Anschließend werden sie in vollentsalztem Wasser redispergiert.

Bevorzugte erfindungsgemäß als Kerne einzusetzende magnetische
25 Partikel bestehen aus einem SiO₂-Kern, beschichtet mit 5 bis 60, bevorzugt 20 bis 40 Gew.- % Magnetit, bezogen auf den SiO₂-Kern und einer SiO₂ -Nachbeschichtung von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% SiO₂ , bezogen auf den SiO₂-Kern.

30 Bei der Zwischenschicht handelt es sich in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung um eine Schicht vernetzter oder zumindest teilweise vernetzter Polymere. Dabei kann die Vernetzung der
35 Zwischenschicht über freie Radikale, beispielsweise induziert durch UV- Bestrahlung, oder vorzugsweise über di- bzw. oligofunktionelle Monomere

erfolgen. Bevorzugte Zwischenschichten dieser Ausführungsform enthalten 0,01 bis 100 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,25 bis 10 Gew.-%, di- bzw. oligofunktionelle Monomere. Bevorzugte di- bzw. oligofunktionelle Monomere sind insbesondere Isopren und Allylmethacrylat (ALMA). Eine solche Zwischenschicht vernetzter oder zumindest teilweise vernetzter Polymere hat vorzugsweise eine Dicke im Bereich von 10 bis 20 nm. Fällt die Zwischenschicht dicker aus, so wird der Brechungsindex der Schicht so gewählt, dass er entweder dem Brechungsindex des Kernes oder dem Brechungsindex des Mantels entspricht.

Werden als Zwischenschicht Copolymere eingesetzt, die, wie oben beschrieben, ein vernetzbares Monomer enthalten, so bereitet es dem Fachmann keinerlei Probleme, entsprechende copolymerisierbare Monomere geeignet auszuwählen. Beispielsweise können entsprechende copolymerisierbare Monomere aus einem sogenannten Q-e-Schema ausgewählt werden (vgl. Lehrbücher der Makromolekularen Chemie). So können mit ALMA vorzugsweise Monomere, wie Methylmethacrylat und Acrylsäuremethylester polymerisiert werden.

In einer anderen, ebenfalls bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, werden Mantelpolymere direkt, über eine entsprechende Funktionalisierung des Kernes, an den Kern aufgepfropft. Die Oberflächenfunktionalisierung des Kernes bildet dabei die erfindungsgemäße Zwischenschicht.

Die Art der Oberflächenfunktionalisierung richtet sich dabei hauptsächlich nach dem Material des Kernes. Siliciumdioxid-Oberflächen können beispielsweise vorteilhaft mit Silanen, die entsprechend reaktive Endgruppen tragen, wie Epoxyfunktionen oder freien Doppelbindungen, geeignet modifiziert werden. Die monodispersen Kerne werden in Alkoholen dispergiert und mit gängigen Organoalkoxysilanen modifiziert.

- 14 -

Die Silanisierung sphärischer Oxidpartikel ist auch in DE 43 16 814 beschrieben.

5 Eine solche Silanisierung verbessert die Dispergierbarkeit anorganischer Kerne und erleichtert somit insbesondere das Aufpolymerisieren der Zwischenschicht-polymere durch Emulsionspolymerisation. Über diese Funktionalisierung kann auch direkt das Aufwachsen der Mantelpolymeren erreicht werden, d.h. die Silan-Modifizierung dient dann als Zwischenschicht.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform besteht der Mantel dieser Kern-Mantel-Partikel aus im wesentlichen unvernetzten organischen Polymeren, die bevorzugt über eine zumindest teilweise vernetzte Zwischenschicht auf den Kern aufgepfropft sind. Wesentlich ist im Sinne der vorliegenden Erfindung nur, dass der Mantel sich unter Bedingungen bei denen das Wandmaterial und der Kern stabil ist, beispielsweise durch Verbrennen entfernen lässt. Die Auswahl geeigneten Kern/Mantel/Zwischenschicht-Wandmaterial-Kombinationen bereitet dem Fachmann dabei keinerlei Schwierigkeiten.

20 Aufgrund der hier ausgeführten Überlegungen ist es zweckmäßig, wenn der Mantel der erfindungsgemäßen Kern-Mantel-Partikel ein oder mehrere Polymere und/oder Copolymere oder Polymer-Vorprodukte und gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe enthält, wobei die Zusammensetzung des Mantels so gewählt werden kann, dass sie in nichtquellender Umgebung bei Raumtemperatur im wesentlichen formbeständig und klebfrei ist.

30 Mit der Verwendung von Polymersubstanzen als Mantelmaterial gewinnt der Fachmann die Freiheit deren relevante Eigenschaften, wie z. B. ihre Zusammensetzung, die Teilchengröße, die mechanischen Daten, die Glasübergangstemperatur, den Schmelzpunkt und das Gewichtsverhältnis von Kern:Mantel und damit auch die anwendungstechnischen

35

- 15 -

Eigenschaften der Kern/Mantel-Partikel festzulegen. Für das Mantelmaterial eignen sich im Prinzip alle Polymere der oben bereits genannten Klassen, sofern sie so ausgewählt bzw. aufgebaut werden, dass sie der oben für die Mantelpolymeren gegebenen Spezifikation entsprechen. Polymere, die den Spezifikationen für ein Mantelmaterial

5 genügen, finden sich ebenfalls in den Gruppen der Polymerisate und Copolymerisate polymerisierbarer ungesättigter Monomere, als auch der Polykondensate und Copolykondensate von Monomeren mit mindestens zwei reaktiven Gruppen, wie z. B. der hochmolekularen aliphatischen, aliphatisch/ aromatischen oder vollaromatischen Polyester und Polyamide.

10 Unter Berücksichtigung der obigen Bedingungen für die Eigenschaften der Mantelpolymeren (= Matrixpolymeren) sind für ihre Herstellung im Prinzip ausgewählte Bausteine aus allen Gruppen organischer Filmbildner geeignet. Einige weitere Beispiele mögen die breite Palette der für die Herstellung der Mantel geeigneten Polymeren veranschaulichen. Als

15 Mantelpolymere eignen sich beispielsweise Polymerisate wie Polyacrylate, Polymethacrylate, Polybutadien, Polymethylmethacrylat, Polyester, Polyamide und Polyacrylnitril. Ebenfalls eignen sich für den Mantel beispielsweise Polymerisate mit vorzugsweise aromatischer Grundstruktur wie Polystyrol, Polystyrol-Copolymerisate wie z. B. SAN, aromatisch-

20 aliphatische Polyester und Polyamide, aromatische Polysulfone und Polyketone, sowie auch Polyacrylnitril.

Im Hinblick auf die Verarbeitungsmöglichkeiten und insbesondere auch die Möglichkeit, die Matrixwände aufzubauen, ist es erfindungsgemäß

25 bevorzugt, wenn in den Kern-Mantel-Partikeln der Kern im Bereich von 10^{-5} Vol.-% bis etwa 75 Vol.-% des Kern-Mantel-Partikel-Volumens ausmacht, bevorzugt im Bereich von 10^{-4} Vol.-% bis 60 Vol.-% und besonders bevorzugt im Bereich von etwa 10^{-3} Vol.-% bis etwa 50 Vol.-% des Kern-

30 Mantel-Partikel-Volumens ausmacht.

Entsprechend können als Mantelmaterial vorzugsweise organische Polymere, wie beispielsweise Poly(styrol), Poly(acrylat)-derivate, insbesondere bevorzugt Poly(methylmethacrylat) oder

- 16 -

Poly(cyclohexylmethacrylat), bzw. Copolymere dieser Polymere mit anderen Acrylaten, wie vorzugsweise Styrol-Acrylnitril-Copolymern, Styrol-Ethylacrylat-Copolymeren oder Methylmethacrylat-Ethylacrylat)-Copolymeren gewählt werden.

5 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht in den Kern-Mantel-Partikeln der Mantel im wesentlichen aus einem mit UV-Strahlung abbaubaren Material, vorzugsweise einem UV-abbaubaren organischen Polymeren und insbesondere bevorzugt aus
10 Poly(tert-butylmethacrylat), Poly(methylmethacrylat), Poly(n-butylmethacrylat) oder Copolymeren, die eines dieser Polymere enthalten, aufgebaut ist.

15 Die Herstellung entsprechender Kern-Mantel-Partikel ist aus der Literatur bekannt und beispielsweise ausführlich in der Internationalen Patentanmeldung WO 2003025035 beschrieben, deren diesbezügliche Offenbarung ausdrücklich auch zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden
20 Anmeldung gehört.

Eine bevorzugte Möglichkeit, die Partikel zu erhalten, ist ein Verfahren zur Herstellung von Kern-Mantel-Partikeln, durch a) Oberflächenbehandlung
25 monodisperser Kerne, und b) Aufbringen des Mantels aus organischen Polymeren auf die behandelten Kerne.

In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird auf die Kerne eine vernetzte polymere Zwischenschicht, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation
30 oder durch ATR-Polymerisation, aufgebracht, die vorzugsweise reaktive Zentren aufweist, an die der Mantel kovalent angebunden werden kann. ATR-Polymerisation steht hier für Atomic Transfer Radicalic Polymerisation, wie sie beispielsweise in K. Matyjaszewski, Practical Atom
35 Transfer Radical Polymerization, Polym. Mater. Sci. Eng. 2001, 84 beschrieben wird. Die Einkapselung anorganischer Materialien mittel

- 17 -

ATRP wird beispielsweise in T. Werne, T. E. Patten, Atom Transfer Radical Polymerization from Nanoparticles: A Tool for the Preparation of Well-Defined Hybrid Nanostructures and for Understanding the Chemistry of Controlled/"Living" Radical Polymerization from Surfaces, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 7497-7505 und WO 00/11043 beschrieben. Die Durchführung sowohl dieser Methode als auch die Durchführung von Emulsionspolymerisationen sind dem Fachmann für Polymerherstellung geläufig und beispielsweise in den o.g. Literaturstellen beschrieben.

Das flüssige Reaktionsmedium, in dem die Polymerisationen oder Copolymerisationen ausgeführt werden können, besteht aus den bei Polymerisationen, insbesondere bei Verfahren der Emulsionspolymerisation, üblicherweise eingesetzten Lösungs-, Dispergier- oder Verdünnungsmitteln. Hierbei wird die Auswahl so getroffen, dass die zur Homogenisierung der Kernpartikel und Mantel-Vorprodukte eingesetzten Emulgatoren eine ausreichende Wirksamkeit entfalten können. Günstig als flüssiges Reaktionsmedium zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind wässrige Medien, insbesondere Wasser.

Zur Auslösung der Polymerisation eignen sich beispielsweise Polymerisationsinitiatoren, die entweder thermisch oder photochemisch zerfallen, Radikale bilden, und so die Polymerisation auslösen. Dabei sind unter den thermisch aktivierbaren Polymerisationsinitiatoren solche bevorzugt, die zwischen 20 und 180 °C, insbesondere zwischen 20 und 80 °C zerfallen. Besonders bevorzugte Polymerisationsinitiatoren sind Peroxide, wie Dibenzoylperoxid Di-tert.-Butylperoxid, Perester, Percarbonate, Perketale, Hydroperoxide, aber auch anorganische Peroxide, wie H₂O₂, Salze der Peroxoschwefelsäure und Peroxodischwefelsäure, Azoverbindungen, Boralkylverbindungen sowie homolytisch zerfallende Kohlenwasserstoffe. Die Initiatoren und/oder Photoinitiatoren, die je nach den Anforderungen an das polymerisierte Material in Mengen zwischen 0,01 und 15 Gew.-%, bezogen auf die

- 18 -

polymerisierbaren Komponenten eingesetzt werden, können einzeln oder, zur Ausnutzung vorteilhafter synergistischer Effekte, in Kombination miteinander angewendet werden. Daneben kommen Redoxsysteme zur Anwendung, wie z.B. Salze der Peroxodischwefelsäure und Peroxoschwefelsäure in Kombination mit niedervalenten Schwefelverbindungen, im speziellen Ammoniumperoxodisulfat in Kombination mit Natriumdithionit.

Auch für die Herstellung von Polykondensationsprodukten sind entsprechende Verfahren beschrieben worden. So ist es möglich, die Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Polykondensationsprodukten in inerten Flüssigkeiten zu dispergieren und, vorzugsweise unter Auskreisen niedermolekularer Reaktionsprodukte wie Wasser oder - z. B. bei Einsatz von Dicarbonsäure-di-niederalkylestern zur Herstellung von Polyestern oder Polyamiden - niederen Alkanolen, zu kondensieren.

Polyadditionsprodukte werden analog durch Umsetzung durch Verbindungen erhalten, die mindestens zwei, vorzugsweise drei reaktive Gruppen wie z. B. Epoxid-, Cyanat-, Isocyanat-, oder Isothiocyanatgruppen aufweisen, mit Verbindungen, die komplementäre reaktive Gruppen tragen. So reagieren Isocyanate beispielsweise mit Alkoholen zu Urethanen, mit Aminen zu Harnstoffderivaten, während Epoxide mit diesen Komplementären zu Hydroxyethern bzw. Hydroxyaminen reagieren. Wie die Polykondensationen können auch Polyadditionsreaktionen vorteilhaft in einem inerten Lösungs- oder Dispergiermittel ausgeführt werden.

Zur Herstellung der für diese Polymerisations-Polykondensations- oder Polyadditionsverfahren benötigten stabilen Dispersionen werden in der Regel Dispergierhilfsmittel eingesetzt.

Als Dispergierhilfsmittel werden vorzugsweise wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie Polyvinyl-

- 19 -

pyrrolidon, Copolymerisate aus Vinylpropionat oder -acetat und Vinylpyrrolidon, teilverseifte Copolymerisate aus einem Acrylester und Acrylnitril, Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Restacetat-Gehalt, Zelluloseether, Gelatine, Blockcopolymere, modifizierte Stärke, niedermolekulare, carbon- und/oder sulfonsäuregruppenhaltigen Polymerisate oder Mischungen dieser Stoffe verwendet.

Besonders bevorzugte Schutzkolloide sind Polyvinylalkohole mit einem Restacetat-Gehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 39 Mol.-% und/oder Vinylpyrrolidon-/Vinylpropionat-Copolymere mit einem Vinylestergehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%.

Es können nichtionische oder auch ionische Emulgatoren, gegebenenfalls auch als Mischung, verwendet werden. Bevorzugte Emulgatoren sind gegebenenfalls ethoxylierte oder propoxylierte, längerkettige Alkanole oder Alkylphenole mit unterschiedlichen Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsgraden (z. B. Addukte mit 0 bis 50 mol Alkylenoxid) bzw. deren neutralisierte, sulfatierte, sulfonierte oder phosphatierte Derivate. Auch neutralisierte Dialkylsulfobernsteinsäureester oder Alkyldiphenyloxid-disulfonate sind besonders gut geeignet.

Besonders vorteilhaft sind Kombinationen dieser Emulgatoren mit den oben genannten Schutzkolloiden, da mit ihnen besonders feinteilige Dispersionen erhalten werden.

Durch die Einstellung der Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Druck, Reaktionsdauer und Einsatz geeigneter Katalysatorsysteme, die in bekannter Weise den Polymerisationsgrad beeinflussen, und die Auswahl der zu ihrer Herstellung eingesetzten Monomeren - nach Art und Mengenanteil - lassen sich gezielt die gewünschten Eigenschaftskombinationen der benötigten Polymeren einstellen. Dabei kann die Teilchengröße beispielsweise über die Auswahl und Menge der Initiatoren

- 20 -

und andere Parameter., wie die Reaktionstemperatur, eingestellt werden. Die entsprechende Einstellung dieser Parameter bereitet dem Fachmann auf dem Gebiet der Polymerisation keinerlei Schwierigkeiten.

- 5 In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers mit homogenen, regelmäßig angeordneten Kavitäten wird in einem ersten Schritt durch Anwendung einer mechanischen Kraft der Kern-Mantel-Partikel eine „positive“ Opalstruktur als Templat gebildet.
- 10 Bei der mechanischen Krafteinwirkung kann es sich erfindungsgemäß um eine solche Krafteinwirkung handeln, die bei üblichen Verarbeitungsschritten von Polymeren erfolgt. In bevorzugten Varianten der vorliegenden Erfindung erfolgt die mechanische Krafteinwirkung entweder:
- 15 - durch uniaxiales Pressen oder
- Krafteinwirkung während eines Spritzgußvorganges oder
- während eines Transferpressvorganges,
- während einer (Co-) Extrusion oder
- während eines Kalandriervorganges oder
- 20 - während eines Blasvorganges.
- Erfolgt die Krafteinwirkung durch uniaxiales Pressen, so handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Formkörpern vorzugsweise um Filme. Erfindungsgemäße Filme können dabei vorzugsweise auch durch Kalandrieren, Folienblasen oder Flachfolienextrusion hergestellt werden.
- 25 Die verschiedenen Möglichkeiten der Verarbeitung von Polymeren unter Einwirkung mechanischer Kräfte sind dem Fachmann wohl bekannt und können beispielsweise dem Standardlehrbuch Adolf Franck, "Kunststoff-Kompendium"; Vogel-Verlag; 1996 entnommen werden. Die Verarbeitung von Kern-Mantel-Partikeln durch mechanische Krafteinwirkung, wie sie hier bevorzugt ist, ist im übrigen ausführlich in der Internationalen Patentanmeldung WO 2003025035 beschrieben.
- 30
- Dabei ist es insbesondere vorteilhaft, wenn in einem Schritt a2) die Anwendung einer mechanischen Kraft auf eine in Schritt a1) vorgetrocknete Masse der Kern-Mantel-Partikel erfolgt.
- 35

- 21 -

5 In einer bevorzugten Variante der Herstellung erfindungsgemäßer Formkörper liegt die Temperatur bei der Herstellung mindestens 40°C, vorzugsweise mindestens 60°C oberhalb des Glaspunktes des Mantels der Kern-Mantel-Partikel. Es hat sich empirisch gezeigt, dass die Fließfähigkeit des Mantels in diesem Temperaturbereich den Anforderungen für eine wirtschaftliche Herstellung der Formkörper in besonderem Maße entspricht.

10 In einer ebenfalls bevorzugten Verfahrensvariante, die zu erfindungsgemäßen Formkörpern führt, werden die fließfähigen Kern-Mantel-Partikel unter Einwirkung der mechanischen Kraft auf eine Temperatur abgekühlt, bei welcher der Mantel nicht mehr fließfähig ist.

15 Werden Formkörper durch Spritzguß hergestellt, so ist es insbesondere bevorzugt, wenn die Entformung erst nach Abkühlung der Form mit dem darin enthaltenen Formteil erfolgt. In der technischen Durchführung ist es dabei vorteilhaft, wenn Formen mit großem Kühlkanalquerschnitt
20 eingesetzt werden, da die Abkühlung dann in kürzerer Zeit erfolgen kann. Es hat sich gezeigt, dass durch die Abkühlung in der Form die erfindungsgemäßen Farbeffekte deutlich intensiver werden. Es wird vermutet, dass es bei diesem gleichmäßigen Abkühlvorgang zu einer
25 besseren Ausordnung der Kern-Mantel-Partikel zu dem Gitter kommt. Dabei ist es insbesondere vorteilhaft, wenn die Form vor dem Einspritzvorgang aufgeheizt wurde.

30 Dabei können die Formkörper, wenn es technisch vorteilhaft ist, Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Sie können der optimalen Einstellung der für die Anwendung und Verarbeitung gewünschten bzw. erforderlichen anwendungstechnischen Daten, bzw. Eigenschaften dienen. Beispiele für
35 derartige Hilfs- und/oder Zusatzstoffe sind Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Biozide, Weichmacher, Filmbildungshilfsmittel,

- 22 -

Verlaufmittel, Füllmittel, Schmelzhilfsmittel, Haftmittel, Trennmittel, Auftragshilfsmittel, Entformungshilfsmittel, Mittel zur Viskositätsmodifizierung, z. B. Verdicker.

5 Besonders empfehlenswert sind Zusätze von Filmbildungshilfsmitteln und Filmmodifizierungsmitteln auf der Basis von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{HO-C}_n\text{H}_{2n}\text{-O-(C}_n\text{H}_{2n}\text{-O)}_m\text{H}$, worin n eine Zahl von 2 bis 4, vorzugsweise 2 oder 3, und m eine Zahl von 0 bis 500 ist. Die Zahl n kann innerhalb der Kette variieren und die verschiedenen Kettenglieder können in statistischer oder in blockweiser Verteilung eingebaut sein. Beispiele für
10 derartige Hilfsmittel sind Ethylenglycol, Propylenglycol, Di-, Tri- und Tetraethylenglycol, Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, Polyethylenoxide, Polypropylenoxid und Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolymere mit Molgewichten bis ca. 15000 und statistischer oder blockartigen Verteilung der Ethylenoxid und Propylenoxid-Baugruppen.

15 Gegebenenfalls sind auch organische oder anorganische Lösungs-, Dispergier- oder Verdünnungsmittel, die beispielsweise die offene Zeit der Formulierung, d. h. die für ihren Auftrag auf Substrate zur Verfügung stehende Zeit, verlängern, Wachse oder Schmelzkleber als Additive
20 möglich.

Gewünschtenfalls können den Formkörpern auch Stabilisatoren gegen UV-Strahlung und Wettereinflüsse zugesetzt werden. Hierzu eignen sich z. B. Derivate des 2,4-Dihydroxybenzophenons, Derivate des 2-Cyan-3,3'-
25 dephenylacrylats, Derivate des 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenons, Derivate des o-Hydroxyphenyl-benzotriazols, Salicylsäureester, o-Hydroxyphenyl-s-triazine oder sterisch gehinderte Amine. Auch diese Stoffe können einzeln oder als Gemische eingesetzt werden.

30 Die Gesamtmenge der Hilfs- und/oder Zusatzstoffe beträgt bis zu 40 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bevorzugt bis zu 5 Gew.-% des Gewichts der Formkörper.

Anschließend wird zu dem Templat, wie oben beschrieben, ein Precursor
35 geeigneter Wandmaterialien zugegeben. In einer bevorzugten Variante des

- 23 -

erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von formkörpern mit regelmäßig angeordneten Kavitäten handelt es sich bei dem Precursor daher um eine Lösung eines Esters einer anorganischen ortho-Säure mit einem niederen Alkohol, vorzugsweise um Tetraethoxysilan, Tetrabutoxytitan, Tetrapropoxyzirkon oder deren Gemische. Als
5 Lösungsmittel für die Precursoren eignen sich insbesondere niedere Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol oder n-Butanol.

Wie sich gezeigt hat, ist es vorteilhaft die Precursoren für einige Zeit unter
10 einem Schutzgaspolster auf die Templatstruktur aus Kern-Mantel-Partikeln einwirken zu lassen, um ein gleichmäßiges Eindringen in die Hohlräume zu bewirken. Aus dem gleichen Grund ist es vorteilhaft, wenn die Templatstruktur unter vermindertem Druck vorzugsweise im statischen
15 Vakuum bei $p < 1$ mbar mit den Precursoren versetzt wird.

Die Bildung des Wandmaterials aus den Precursoren erfolgt entweder durch Zugabe von Wasser und/oder durch Erhitzen des Reaktionsansatzes. Bei den Alkoxidprecursoren ist hierzu in der Regel
20 Erhitzen an Luft ausreichend. Unter Umständen kann es vorteilhaft sein, das imprägnierte Templat mit einer kleinen Menge eines Lösemittels kurz zu waschen, um an der Oberfläche adsorbierten Precursor wegzuwaschen. Mit diesem Schritt kann verhindert werden, dass sich auf
25 der Oberfläche des Templates eine dicke Schicht des Wandmaterials bildet, die als diffuser Streuer wirken kann. Aus dem gleichen Grund kann es vorteilhaft sein, die imprägnierte Struktur noch vor dem Calzinieren unter milden Bedingungen zu Trocknen.

Die Entfernung des Mantelmaterials in Schritt c) kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Beispielsweise kann der Mantel durch Herauslösen oder durch Ausbrennen entfernt werden. In einer bevorzugten Variante des
35 erfindungsgemäßen Verfahrens handelt es sich bei Schritt c) gleichzeitig

- 24 -

um eine Calcinierung des Wandmaterials, vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb 200 °C, insbesondere bevorzugt oberhalb 400 °C.

5 Wenn der Mantel in den Kern-Mantel-Partikeln aus einem mit UV-Strahlung abbaubaren Material, vorzugsweise einem UV-abbaubaren organischen Polymeren aufgebaut ist, erfolgt die Entfernung des Mantels durch UV-Bestrahlung.

10 Die Kavitäten der Formkörper können mit flüssigen oder gasförmigen Materialien imprägniert werden. Das Imprägnieren kann dabei beispielsweise in einer Einlagerung von Flüssigkristallen bestehen, wie sie beispielsweise in Ozaki et al., Adv. Mater. 2002, 14, 514 und Sato et al., J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 10950 beschrieben ist.

15 Durch die Imprägnierung mit solchen oder anderen Materialien lassen sich die optischen, elektrischen, akustischen und mechanischen Eigenschaften - zusätzlich zu den erfindungsgemäß vorzugsweise schaltbaren Kernen - auch über diese Flüssigkristalle durch äußere Energiefelder beeinflussen. Insbesondere ist es möglich, mit einem äußeren Energiefeld diese
20 Eigenschaften schaltbar zu gestalten, indem durch Entfernen des Feldes das System andere Eigenschaften als bei anliegendem Feld zeigt.

Durch eine lokal adressierbare Ansteuerung mit Hilfe des äußeren Feldes ist es möglich, auf diese Weise elektrooptische Vorrichtungen
25 herzustellen. Die Verwendung der erfindungsgemäßen Formkörper mit homogenen, regelmäßig angeordneten Kavitäten zur Herstellung elektrooptischer Vorrichtungen und elektrooptische Vorrichtungen enthaltend die erfindungsgemäßen Formkörper sind daher weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung.

30 Elektrooptische Vorrichtungen auf der Basis von Flüssigkristallen sind dem Fachmann bestens bekannt und können auf verschiedenen Effekten beruhen. Derartige Vorrichtungen sind beispielsweise Zellen mit dynamischer Streuung, DAP-Zellen (Deformation aufgerichteter Phasen),
35 Gast/Wirt-Zellen, TN-Zellen mit verdreht nematischer ("twisted nematic")

- 25 -

Struktur, STN-Zellen ("super-twisted nematic"), SBE-Zellen ("superbirefringence effect") und OMI-Zellen ("optical mode interference"). Die gebräuchlichsten Anzeigevorrichtungen beruhen auf dem Schadt-Helfrich-Effekt und besitzen eine verdreht nematische Struktur.

5 Die entsprechenden Flüssigkristallmaterialien müssen eine gute chemische und thermische Stabilität und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung besitzen. Ferner sollten die Flüssigkristallmaterialien niedere Viskosität aufweisen und in
10 den Zellen kurze Ansprechzeiten, tiefe Schwellenspannungen und einen hohen Kontrast ergeben.

Weiterhin sollten sie bei üblichen Betriebstemperaturen, d.h. in einem
15 möglichst breiten Bereich unterhalb und oberhalb Raumtemperatur eine geeignete Mesophase besitzen, beispielsweise für die oben genannten Zellen eine nematische oder cholesterische Mesophase. Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es wichtig, dass die Komponenten untereinander gut
20 mischbar sind. Weitere Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, die dielektrische Anisotropie und die optische Anisotropie, müssen je nach Zellentyp und Anwendungsgebiet unterschiedlichen Anforderungen genügen. Beispielsweise sollten Materialien für Zellen mit verdreht nematischer
25 Struktur eine positive dielektrische Anisotropie und eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Beispielsweise sind für Matrix-Flüssigkristallanzeigen mit integrierten nicht-
30 linearen Elementen zur Schaltung einzelner Bildpunkte (MFK-Anzeigen) Medien mit großer positiver dielektrischer Anisotropie, relativ niedriger Doppelbrechung, breiten nematischen Phasen, sehr hohem spezifischen Widerstand, guter UV- und Temperaturstabilität und geringem Dampfdruck erwünscht.
35

- 26 -

Derartige Matrix-Flüssigkristallanzeigen sind bekannt. Als nichtlineare Elemente zur individuellen Schaltung der einzelnen Bildpunkte können beispielsweise aktive Elemente (d.h. Transistoren) verwendet werden. Man spricht dann von einer "aktiven Matrix", wobei man zwei Typen unterscheiden kann:

1. MOS (Metal Oxide Semiconductor) oder andere Dioden auf Silizium-Wafer als Substrat.
2. Dünnschicht-Transistoren (TFT) auf einer Glasplatte als Substrat.

Die Verwendung von einkristallinem Silizium als Substratmaterial beschränkt die Displaygröße, da auch die modulartige Zusammensetzung verschiedener Teildisplays an den Stößen zu Problemen führt.

Bei dem aussichtsreicheren Typ 2, welcher bevorzugt ist, wird als elektrooptischer Effekt üblicherweise der TN-Effekt verwendet. Man unterscheidet zwei Technologien: TFT's aus Verbindungshalbleitern wie z.B. CdSe oder TFT's auf der Basis von polykristallinem oder amorphem Silizium. An letzterer Technologie wird weltweit mit großer Intensität gearbeitet.

Die TFT-Matrix ist auf der Innenseite der einen Glasplatte der Anzeige aufgebracht, während die andere Glasplatte auf der Innenseite die transparente Gegenelektrode trägt. Im Vergleich zu der Größe der Bildpunkt-Elektrode ist der TFT sehr klein und stört das Bild praktisch nicht. Diese Technologie kann auch für voll farbtaugliche Bilddarstellungen erweitert werden, wobei ein Mosaik von roten, grünen und blauen Filtern derart angeordnet ist, dass je ein Filterelement einem schaltbaren Bildelement gegenüber liegt.

Die TFT-Anzeigen arbeiten üblicherweise als TN-Zellen mit gekreuzten Polarisatoren in Transmission und sind von hinten beleuchtet.

- 27 -

Der Begriff MFK-Anzeigen umfasst hier jedes Matrix-Display mit integrierten nichtlinearen Elementen, d.h. neben der aktiven Matrix auch Anzeigen mit passiven Elementen wie Varistoren oder Dioden (MIM = Metall-Isolator-Metall).

5 Derartige MFK-Anzeigen eignen sich insbesondere für TV-Anwendungen (z.B. Taschenfernseher) oder für hochinformativ Displays für Rechneranwendungen (Laptop) und im Automobil- oder Flugzeugbau. Mit abnehmendem Widerstand verschlechtert sich der Kontrast einer MFK-
10 Anzeige und es kann das Problem der "after image elimination" auftreten. Da der spezifische Widerstand der Flüssigkristallmischung durch Wechselwirkung mit den inneren Oberflächen der Anzeige im allgemeinen über die Lebenszeit einer MFK-Anzeige abnimmt, ist ein hoher (Anfangs)-
15 Widerstand sehr wichtig, um akzeptable Standzeiten zu erhalten.

Bei höher verdrillten Zellen (STN) sind Medien erwünscht, die eine höhere Multiplexierbarkeit und/oder kleinere Schwellenspannungen und/oder breitere nematische Phasenbereiche (insbesondere bei tiefen Temperaturen)
20 ermöglichen. Hierzu ist eine weitere Ausdehnung des zur Verfügung stehenden Parameterraumes (Klärpunkt, Übergang smektisch-nematisch bzw. Schmelzpunkt, Viskosität, dielektrische Größen, elastische Größen) dringend erwünscht.

25 Die erfindungsgemäßen Formkörper können bei Kombination mit jeweils geeigneten Flüssigkristall-Mischungen, die dem Fachmann bekannt sind, im Prinzip in elektrooptischen Anzeigen basierend auf allen beschriebenen Prinzipien, insbesondere für MFK-, IPS-, TN- oder STN-Anzeigen,
30 eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Formkörper mit homogenen, regelmäßig angeordneten Kavitäten eignen sich zum einen für die oben beschriebene
35 Verwendung als photonisches Material, vorzugsweise mit der erwähnten

- 28 -

Imprägnierung, zum anderen aber auch zur Herstellung von porösen Oberflächen, Membranen, Separatoren, Filtern und porösen Trägern. Verwendbar sind diese Materialien beispielsweise auch als Wirbelschichten in Wirbelschichtreaktoren.

- 5 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie zu begrenzen.

10

15

20

25

30

35

- 29 -

Beispiele

Abkürzungen:

	ALMA	Allylmethacrylat
5	CHMA	Cyclohexylmethacrylat
	KOH	Kaliumhydroxid
	SDS	Natriumdodecylsulfat
	MMA	Methylmethacrylat
	MPS	Methacryloxypropyltrimethoxysilan
10	PCHMA	Poly(cyclohexylmethacrylat)
	PMMA	Poly(methylmethacrylat)
	PS	Polystyrol
	PTBMA	Poly(tert-Butylmethacrylat)
15	SPS	Natriumperoxodisulfat
	TEOS	Tetraethylorthosilicat
	TBMA	tert-Butylmethacrylat

Monomere und Chemikalien:

20 KOH, SPS, SDS, TEOS, Natriumbisulfit, Natriumperoxodisulfat, Ammoniaklösung 25% (alle VWR), Triton X405 (Fluka) und MPS (Dynasilan™ MEMO, Degussa) werden wie erhalten verwendet. ALMA (Degussa) wird mit Dehibit™ 100 (Polyscience) entstabilisiert. Styrol (BASF) und CHMA (Degussa) werden im Vakuum destilliert. MMA (BASF) wurde mit 1 N Natronlauge ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Wassergehalt des technischen absoluten Ethanol (Mundo) wird mit Karl-Fischer Titration zu 0,14 Gew.-%

25

30 bestimmt.

Beispiel 1: Herstellung von SiO₂-Kernen:

Die SiO₂-Kerne werden durch Hydrolyse und Kondensation von TEOS in einer Lösung von Wasser, Ammoniak und Ethanol nach einem modifizierten Stöber-Prozess hergestellt. Zunächst werden Saatpartikel

hergestellt, die anschließend in einem Stufenprozess vergrößert werden. Zur Synthese der Saatpartikel werden in einem 2 l Rundkolben mit Wasserbad, Magnetprüher und Druckausgleich 500 ml Ethanol und 25 ml Ammoniaklösung (25 Gew.-%) vorgelegt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 35°C werden zügig 19 ml TEOS eingespritzt. Die Partikeln werden nach 2,5 h Rühren durch Zugabe von 4 ml Ammoniaklösung und Einspritzen von 15 ml TEOS vergrößert. Zur Abreaktion werden weitere 4 h gerührt. Die gebildete Suspension enthält

0,69 M NH₃, 2 M H₂O und 2,5 Gew.-% SiO₂. Die Saatpartikeln werden stufenweise vergrößert. Dazu wird die Suspension so mit Ethanol und Ammoniaklösung verdünnt, dass vor jedem Reaktionsschritt die Konzentration an SiO₂ 0,5 Gew.-% und nach dem Reaktionsschritt 2,5 Gew.-% betrug. Die Konzentrationen an Ammoniak und Wasser werden konstant bei 0,69 M NH₃ und 2 M H₂O gehalten. Beispielsweise werden in einem 2 l Rundkolben mit Wasserbad, Magnetprüher und Druckausgleich 265 ml SiO₂-Suspension vorgelegt und mit 165,5 ml Ethanol und 9,5 ml Ammoniaklösung (25 Gew.-%) verdünnt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 35°C werden zügig 13 ml TEOS eingespritzt. Zur Abreaktion wird mindestens 4 h gerührt. Der nächste Reaktionsschritt kann direkt im Anschluß oder nach Abkühlen und mehrtägiger Lagerung der Suspension durchgeführt werden.

Die Analyse der Teilchendurchmesser mittels TEM ergibt die folgenden Korrelationen:

- 31 -

Trocknungsfarbe	mittlerer Durchmesser	Standardabweichung
blasses violett	143 nm	5,6%
violett	184 nm	4,9%
blaugrün	218 nm	4,2%
gelbgrün	270 nm	4%

5

Beispiel 2: Funktionalisierung der SiO₂-Kerne

10 Zu 1,3 l ethanolischer Suspension mit 2,5 Gew.-% SiO₂ (SiO₂-Suspension mit violetter Trocknungsfarbe (Wellenlängenmaximum $\lambda_{111} = 400$ nm, mittlerer Teilchendurchmesser nach TEM 201 nm; nach Beispiel 1), 0,69 M NH₃ und 2 M H₂O werden unter Rühren bei Raumtemperatur 3 ml MPS

15 gelöst in Ethanol zugegeben. Die Mischung wird am Rotationsverdampfer zunächst unter Normaldruck langsam auf 65°C erwärmt. Nach 1,5 h wird durch Verringern des Drucks die Destillation eines azeotropen Gemisches aus Ethanol und Wasser gestartet. Die abdestillierte Flüssigkeit wird durch

20 absolutes Ethanol ersetzt. Insgesamt werden 1,2 l Ethanol-Wasser-Gemisch entfernt. Nach 2 h wird die Reaktionslösung auf 300 ml eingeeengt und in einen 1 l Rundkolben umgefüllt. Es werden 0,06 g SDS, gelöst in 120 g Wasser zugegeben und erneut bei 65°C Ethanol abdestilliert. Die abdestillierte Flüssigkeit wird durch Wasser ersetzt.

25

Analog werden die anderen Proben aus Beispiel 1 umgesetzt.

30 Beispiel 3: Emulsionspolymerisation

Die Emulsionspolymerisation wird in einen doppelwandigen, auf 75°C thermostatisierten 250 ml Glasreaktor mit Inertgaszuführung, Propellerrührer und Rückflusskühler durchgeführt. 89 g (enthalten 17 g

35

- 32 -

SiO₂) SiO₂-Suspension nach Beispiel 2 werden 20 min mit Argon durchperlt. Dann werden 0,02 g SDS in 23 g Wasser zugegeben und die Mischung im Reaktor vorgelegt. Anschließend werden 0,05 g SPS, gelöst in 3 g Wasser, zugegeben. Nach 15 min wird eine Monomeremulsion aus 39 g MMA, 3,9 g ALMA, 0,12 g SDS, 0,05 g KOH und 80 g Wasser über einen Zeitraum von 400 min kontinuierlich zudosiert. Der Reaktorinhalt wird 60 min ohne weitere Zugabe gerührt.

Die Kern-Mantel-Partikel können anschließend in Ethanol ausgefällt werden, die Fällung durch Zugabe von konzentrierter wässriger Kochsalzlösung vervollständigt werden, die Suspension mit dest. Wasser versetzt werden, abgenutscht und das Polymere bei 50°C im Vakuum getrocknet werden.

Beispiel 4 Invertierung

Objektträger aus Glas werden mit Tensidlösung entfettet, 24 h in konzentrierter KOH gelagert und gründlich mit demineralisiertem Wasser gespült. Dann werden sie senkrecht in 30 ml Bechergläsern fixiert. Anschließend werden 25 ml des mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 0,2-0,4 Gew.% verdünnten Latex aus Beispiel 3 (die in Beispiel 3 als optional beschriebene Fällung unterbleibt hier) eingefüllt und über drei Tagen bei 55°C getrocknet. Zur Beschleunigung der Trocknung wird in langsamem Strom Luft durch den Ofen geleitet. Während des Eintrocknens des Latex bilden sich auf den Objektträgern kolloidal-kristalline Schichten dichtest gepackter Latexpartikeln. Zur Invertierung mit SiO₂ wird nach Ende der Trocknung eine Lösung aus 5,6 g TEOS, 3,2 g Ethanol, 3 g Wasser und 1,2 g konzentrierter Salzsäure aufgesprüht und die Proben zur Hydrolyse über Nacht im Abzug gelagert, wobei sich in den Hohlräumen der kolloidal-kristallinen Schichten SiO₂ bildet. Mit einer

- 33 -

Temperaturbelastung von zwei Stunden bei 450°C unter Luftatmosphäre wird danach die Bildung des SiO₂ vervollständigt und gleichzeitig das Polymer PMMA aus der Struktur entfernt.

Beispiel 4a Invertierung zu TiO₂

5

Die Invertierung mit TiO₂ wird in gleicher Weise durchgeführt. Es wird dazu eine Lösung aus 4 g Ethanol, 1,2 g konzentrierter Salzsäure, 3 g Titan-tetrachlorid und 8 g Wasser verwendet.

10

Die resultierenden invertierten Strukturen sind weiß-opaque, die Probe mit der TiO₂-Wandstruktur zeigt nach Infiltrieren mit Isopropanol starke, winkelabhängige Reflektionsfarben.

15

Beispiel 5 Magnetische Kerne

20

700 g Monodisperse SiO₂-Partikel (hergestellt analog Beispiel 1; „Monospher“) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 500 nm werden unter Rühren in 1500 g vollentsalztes Wasser eingerührt und das Gemisch eine Stunde mit einem Ultra-Turax dispergiert. Anschließend wird mit 11800 g vollentsalztem Wasser die Dispersion auf einen SiO₂-Gehalt von 5% eingestellt und auf 20°C temperiert. 210 g Eisen(II)-sulfat-heptahydrat (Artikel-Nr. 1. 03965; Merck KGaA) und 380 g Eisen(III)-sulfathydrat 80% (Artikel-Nr. 3926; Merck KGaA) werden unter Rühren in 4500 g vollentsalztem Wasser gelöst und in ein verschließbares Vorratsgefäß gegeben. Weiterhin wird eine 10%ige wässrige Ammoniaklösung zur Konstanthaltung des pH-Wertes in ein geschlossenes Vorratsgefäß überführt. Die Eisensulfatlösung wird nun innerhalb von 2 Stunden zu der auf 20°C temperierten Monospherdispersion zudosiert, wobei durch gleichzeitige Zugabe der

35

- 34 -

Ammoniaklösung der pH-Wert auf 7,7 eingestellt wird. Nach einer halben Stunde Nachreaktion wird mit der SiO₂- Beschichtung begonnen. 350 g Tetraethylorthosilan werden unter Rühren in einer geschlossenen Apparatur in einem Gemisch aus 290 g Eisessig und 2275 g vollentsalztem Wasser innerhalb von 30 Min. gelöst. Die erhaltene Lösung wird mit einer Geschwindigkeit von 120 ml/min der Dispersion zudosiert. Danach wird innerhalb von 30 Min. der pH-Wert mit der wässrigen Ammoniaklösung auf 9,0 angehoben und die Dispersion auf 75°C erwärmt und für 30 Min. auf diesem Wert gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Dispersion aufgearbeitet. Innerhalb von 8 Stunden wird die Dispersion fünfmal dekantierend mit 6 l vollentsalztem Wasser gewaschen, wobei die Sedimentationsgeschwindigkeit der magnetischen Partikel durch Anlegen eines Magnetfeldes beschleunigt wird. Die erhaltene Dispersion wird auf einen Massegehalt von 20% eingestellt. Die weitere Verarbeitung erfolgt analog der Beispiele 2 bis 4.

Beispiel 6 Herstellung eines Templatfilmes

Getrockneten, pulverförmige Polymere gemäß Beispiel 3 werden im Extruder (Mikroextruder der DSM Research) bei 200°C granuliert. Die Granulate werden in einer hydraulischen Presse (Collin 300 P) erwärmt und bei einem vorgegebenen Hydraulikdruck verpresst. Als Form werden plane, mit PET-Folie bedeckte Metallplatten verwendet. Ein typisches Pressprogramm zur Herstellung von Filmen mit einem Durchmesser von etwa 10 cm und einer Dicke von etwa 0,15 mm ist:

Einwaage 2 - 3 g Polymer;

Vorwärmen 5 min bei 180°C, drucklos;

3 min Pressen mit 1 bar Hydraulikdruck bei 180°C;

3 min Pressen mit 150 bar Hydraulikdruck bei 180°C;

- 35 -

10 min langsames Kühlen bei 150 bar Hydraulikdruck, erreicht werden etwa 90°C;

schnelles Abkühlen auf Raumtemperatur, drucklos.

5

10

15

20

25

30

35

Verzeichnis der Figuren

Figur 1:

5 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (REM-Aufnahme) der Oberfläche einer Probe aus Beispiel 4. Es sind die regelmäßig angeordneten Kavitäten und die darin enthaltenen Partikel zu erkennen.

Figur 2:

10 Schematische Darstellungen der Wabenstruktur des inversen Opals mit eingelagerten Kernpartikeln. Jeder Hohlraum enthält genau ein Kernpartikel. In Fig. 2a) sind die Kernpartikeln unregelmäßig in den Hohlräumen angeordnet. Die kristalline Symmetrie des inversen Opals ist
15 gestört. Eine solche Probe erscheint im Licht durch diffuse Streuung weiß-opaque. In Fig.2b) sind die Kernpartikel in den Hohlräumen gleichmäßig ausgerichtet. Es liegt ein kolloidal-kristallines Gitter vor, so dass Farbeeekte auftreten.

20

25

30

35

Patentansprüche

- 5 1. Verwendung von Kern-Mantel-Partikeln, deren Mantel eine Matrix bildet und deren Kern im wesentlichen fest ist, im wesentlichen aus einem anorganischen Material aufgebaut ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist und mit dem Mantel über eine Zwischenschicht verbunden ist, zur Herstellung von Formkörpern mit homogenen, regelmäßig angeordneten Kavitäten und Partikeln in den Kavitäten.
- 10 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern aus einem elektrisch und/oder magnetisch leitfähigen Material besteht oder eine elektrisch und/oder magnetisch leitfähige Schicht aufweist oder einen eine elektrisch und/oder magnetisch leitfähigen Kern aufweist, wobei das elektrisch und/oder magnetisch leitfähige Material vorzugsweise ein Metall oder Magnetit ist.
- 15 3. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in den Kern-Mantel-Partikeln der Kern im Bereich von 10^{-5} Vol.-% bis etwa 75 Vol.-% des Kern-Mantel-Partikel-Volumens ausmacht, bevorzugt im Bereich von 10^{-4} Vol.-% bis 60 Vol.-% und besonders bevorzugt im Bereich von etwa 10^{-3} Vol.-% bis etwa 50 Vol.-% des Kern-Mantel-Partikel-Volumens ausmacht.
- 20 4. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in den Kern-Mantel-Partikeln der Mantel aus im wesentlichen unvernetzten organischen Polymeren besteht, die über eine zumindest teilweise vernetzte Zwischenschicht auf den Kern aufgepfropft sind, wobei der Mantel vorzugsweise Poly(styrol), Poly(acrylat)-derivaten, insbesondere bevorzugt
- 25 30 35

- 38 -

- 5 Poly(methylmethacrylat) oder Poly(cyclohexylmethacrylat), bzw. Copolymeren dieser Polymere mit anderen Acrylaten, wie vorzugsweise Styrol-Acrylnitril-Copolymern, Styrol-Ethylacrylat-Copolymeren oder Methylmethacrylat-Ethylacrylat-Copolymeren enthält und die Zwischenschicht vorzugsweise aus Methylmethacrylat – Allylmethacrylat -Copolymeren aufgebaut ist.
- 10 5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in den Kern-Mantel-Partikeln der Mantel im wesentlichen aus einem mit UV-Strahlung abbaubaren Material, vorzugsweise einem UV-abbaubaren organischen Polymeren und insbesondere bevorzugt aus Poly(tert-butylmethacrylat), Poly(methylmethacrylat), Poly(n-butylmethacrylat) oder Copolymeren, 15 die eines dieser Polymere enthalten, aufgebaut ist.
- 20 6. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in den Kern-Mantel-Partikeln der Kern ein Metall oder Halbmetall oder ein Metallchalcogenid oder Metallpnictid, insbesondere bevorzugt Siliciumdioxid oder Titandioxid enthält.
- 25 7. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kern-Mantel-Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser im Bereich von etwa 50 – 800 nm, bevorzugt im Bereich von 100 – 600 nm und besonders bevorzugt im Bereich von 200 bis 450 nm aufweisen.
- 30 8. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kerne eine Oberflächenmodifizierung, vorzugsweise mit Silanen, die reaktive Endgruppen tragen, wie Epoxyfunktionen oder freie 35 Doppelbindungen, aufweisen.

9. Verwendung nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Formkörpern um Filme handelt.
- 5 10. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit homogenen, regelmäßig angeordneten Kavitäten und Partikeln in den Kavitäten, dadurch gekennzeichnet, dass
- 10 a) Kern-Mantel-Partikel, deren Kern im wesentlichen fest ist, im wesentlichen aus einem anorganischen Material aufgebaut ist und eine im wesentlichen monodisperse Größenverteilung aufweist und mit dem Mantel über eine Zwischenschicht verbunden ist, unter Anwendung einer mechanischen Kraft und erhöhter Temperatur zu Formkörpern, vorzugsweise Filmen
- 15 verarbeitet werden,
- b) ein oder mehrere Precursoren geeigneter Wandmaterialien zugegeben werden,
- 20 c) und anschließend das Mantelmaterial entfernt wird.
11. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit homogenen, regelmäßig angeordneten Kavitäten und Partikeln in den Kavitäten nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Schritt
- 25 a2) die Anwendung einer mechanischen Kraft auf eine in Schritt a1) vorgetrocknete Masse der Kern-Mantel-Partikel erfolgt.
12. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit homogenen, regelmäßig angeordneten Kavitäten und Partikeln in den Kavitäten nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Anwendung einer mechanischen Kraft durch uniaxiales Pressen oder während eines Spritzgußvorganges oder während eines
- 30 Transferpressvorganges oder während einer (Co-) Extrusion oder
- 35

- 40 -

während eines Kalandriervorganges oder während eines Blasvorganges erfolgt.

- 5 13. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kern-Mantel-Partikel unter Einwirkung der mechanischen Kraft auf eine Temperatur abgekühlt werden, bei welcher der Mantel nicht mehr fließfähig ist.
- 10 14. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit homogenen, regelmäßig angeordneten Kavitäten und Partikeln in den Kavitäten nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Precursor in Schritt b) um eine Lösung eines Esters einer anorganischen ortho-Säure mit einem
- 15 niederen Alkohol handelt.
- 20 15. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit homogenen, regelmäßig angeordneten Kavitäten und Partikeln in den Kavitäten nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) bei vermindertem Druck, vorzugsweise im statischen Vakuum mit $p < 1$ mbar durchgeführt wird.
- 25 16. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit homogenen, regelmäßig angeordneten Kavitäten und Partikeln in den Kavitäten nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Schritt c) um eine Calcinierung,
- 30 vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb 200 °C, insbesondere bevorzugt oberhalb 400 °C handelt.
- 35 17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung des Mantels durch UV-Bestrahlung erfolgt.

18. Formkörper mit homogenen, regelmäßig angeordneten Kavitäten, dadurch gekennzeichnet, dass die regelmäßig angeordneten Kavitäten im wesentlichen jeweils ein Partikel enthalten.
- 5 19. Formkörper nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel aus einem elektrisch und/oder magnetisch leitfähigen Material bestehen oder eine elektrisch und/oder magnetisch leitfähige Schicht aufweisen oder einen eine elektrisch und/oder magnetisch leitfähigen Kern aufweisen, wobei das elektrisch und/oder magnetisch leitfähige Material vorzugsweise ein Metall oder Magnetit ist.
- 10 20. Formkörper nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kavitäten eine mittleren Durchmesser im Bereich von etwa 50 – 500 nm, bevorzugt im Bereich von 100 – 500 nm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 200 bis 280 nm aufweisen.
- 15 21. Formkörper nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kavitäten in eine Matrix eingebettet sind, die vorzugsweise im wesentlichen ein Metallchalcogenid oder Metallpnictid, insbesondere bevorzugt Siliciumdioxid, Titandioxid und/oder Aluminiumoxid enthält.
- 20 22. Verwendung von Formkörpern nach mindestens einem der Ansprüche 18 bis 21 und/oder von Formkörpern hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 17 als photonisches Material.
- 25 23. Verwendung von Formkörpern nach mindestens einem der Ansprüche 18 bis 21 und/oder von Formkörpern hergestellt nach
- 30 35

- 42 -

mindestens einem der Ansprüche 10 bis 17 zur Herstellung elektrooptischer Vorrichtungen.

- 5 24. Elektrooptische Vorrichtung enthaltend Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 18 bis 21 und/oder von Formkörpern hergestellt nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 17.

10

15

20

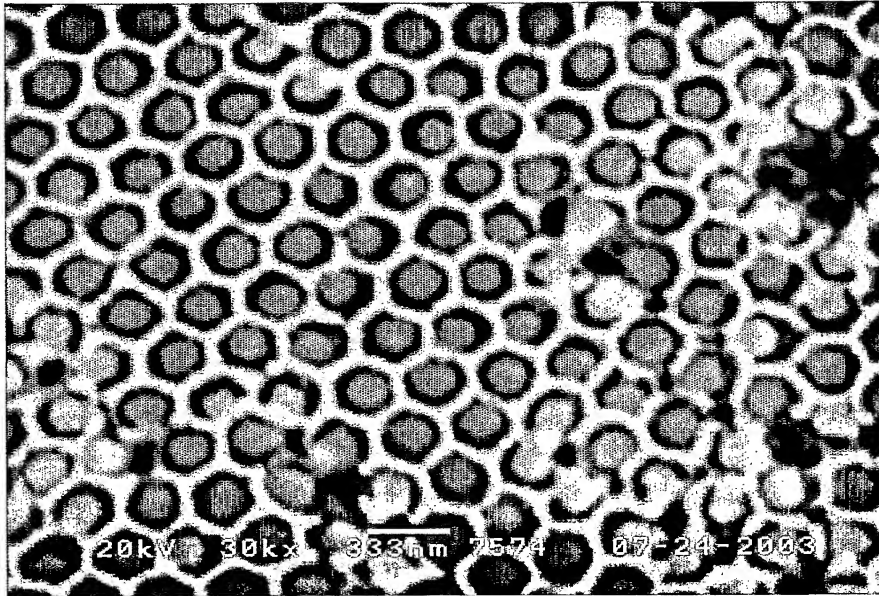
25

30

35

- 1 -

Fig. 1



- 2 -

Fig. 2

